

中山大学

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目: 无机化学 科目代码: 472

专 业: 无机化学、化学生物学、材料物理与化学

研究方向: 以上专业选考无机化学 (472) 的考生

(考生注意: 全部答案必须写在答卷纸(封底)上, 写在试题上无效。答案要注明题号, 不用抄题。)

一、无机化学理论部分: (共 110 分)

(一) 选择题: 请标明题次, 并把所选答案的字母填在答卷纸上。 (共 20 分)

1. 人体内含有多种元素, 其中许多元素都是人体生理发育所需的。但有些元素尚未证实其生理功能, 在食品中它们的含量稍高会引起毒性反应。我国食品卫生法对这些元素在食品中的含量的最高标准有极严格的规定, 这些元素是:

- ① Na ② Mg ③ As ④ Cd ⑤ Ca ⑥ Zn ⑦ Hg ⑧ Pb ⑨ Cu ⑩ K
A. ⑥⑦⑧⑨ B. ②④⑥⑧ C. ③④⑦⑧ D. ②④⑥⑦⑧

2. 将 SO_2 通入 BaCl_2 溶液至饱和, 未见沉淀生成, 继续通入另一种气体, 仍无沉淀, 则通入的气体可能是下列中的:

- A. CO_2 B. NH_3 C. NO_2 D. H_2S

3. 镍镉充电电池, 电极材料是 Cd 和 $\text{NiO}(\text{OH})$, 电解质是 KOH, 电极反应分别是:



- A. 电池放电时, 负极周围溶液的 pH 不断增大
B. 电池的总反应是 $\text{Cd} + 2\text{NiO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$
C. 电池充电时, 镉元素被还原
D. 电池充电时, 电池的正极和电源的正极相连接
4. 对反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + Q$, 下列有关叙述正确的是:

- A. 对 NH_3 与 O_2 的反应来说, 化学反应速率关系是 $3v(\text{NH}_3) = 2v(\text{H}_2\text{O})$
- B. 若单位时间内生成 $x \text{ mol NO}$ 的同时, 消耗 $x \text{ mol NH}_3$, 则反应达到平衡状态
- C. 达到化学平衡时, 若增加容器体积, 则正反应速率减小, 逆反应速率增大
- D. 若降低温度, 达到新的化学平衡时, NO 的体积分数将增大
5. 在 25°C 时, 纯水的电离度为 a_1 , $\text{pH}=11.0$ 的氨水中水的电离度为 a_2 , $\text{pH}=3.0$ 的盐酸中水的电离度为 a_3 . 若将上述氨水与盐酸等体积混合, 所得溶液中水的电离度为 a_4 , 则下列关系式正确的是:
- A. $a_1 < a_2 < a_3 < a_4$ B. $a_3 < a_2 < a_1 < a_4$
- C. $a_2 < a_3 < a_1 < a_4$ D. $a_2 < a_3 < a_4 < a_1$
6. H_2 和 O_2 在绝热钢筒中反应生成水, 则下列“状态函数变化”为零的是:
- A. ΔS B. ΔH C. ΔG D. 三个都不对
7. 用铁酸钠 (Na_2FeO_4) 对未来河湖的淡水消毒是城市饮用水处理的一种新技术, 下列对 Na_2FeO_4 用于饮用水消毒处理的分析正确的是:
- A. Na_2FeO_4 在溶液中显强碱性, 能消毒杀菌
- B. 在 Na_2FeO_4 中 Fe 为 $+6$ 价, 具有强氧化性, 能消毒杀菌
- C. Na_2FeO_4 的还原产物 Fe^{3+} 水解为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体, 可使水中悬浮物凝聚沉降
- D. Na_2FeO_4 的还原产物 Fe^{2+} 水解为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 胶体, 可使水中悬浮物凝聚沉降
8. 关于等电子体, 下列说法正确的是:
- A. CO_2 N_2O N_3^- NO_2^+ 互为等电子体
- B. BO_3^{3-} CO_3^{2-} PO_3^{3-} SiO_4^{4-} 互为等电子体
- C. CO_2 N_2O N_3^- NO_2^- 互为等电子体
- D. CO_2 N_2O N_3^+ NO_2^- 互为等电子体
9. 关于键长的顺序, 下列说法正确的是:
- A. $\text{N}_2 > \text{N}_2^+$, $\text{O}_2 > \text{O}_2^+$, $\text{NO} < \text{NO}^+$
- B. $\text{N}_2 > \text{N}_2^+$, $\text{O}_2 > \text{O}_2^+$, $\text{NO} > \text{NO}^+$
- C. $\text{N}_2 < \text{N}_2^+$, $\text{O}_2 < \text{O}_2^+$, $\text{NO} < \text{NO}^+$
- D. $\text{N}_2 < \text{N}_2^+$, $\text{O}_2 > \text{O}_2^+$, $\text{NO} > \text{NO}^+$
10. 关于薛定谔方程, $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$, 下列说法正确的是:
- A. ψ 是用来描述原子核外电子能量的波函数;
- B. 薛定谔方程符合经典力学的观点;
- C. 为了使方程的解合理, 必须引入四个量子数 n, l, m, s ;
- D. ψ 是用来描述原子核外电子运动状态的波函数;
11. 下列配离子中, 分裂能 Δ_o 顺序正确的是:

- A. $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{FeF}_6]^{3-}$;
 B. $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{FeF}_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$;
 C. $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{FeF}_6]^{3-}$;
 D. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{FeF}_6]^{3-}$;

12. 关于砷化物与铋化物的检验, 下列说法正确的是:

- A. 试样与锌和盐酸混和加热, 生成的气体通过热的玻璃管, 有白色的类似银镜的砷镜或铋镜生成。
 B. 试样与锌和硝酸混和加热, 生成的气体通过热的玻璃管, 有白色的类似银镜的砷镜或铋镜生成。
 C. 试样与锌和盐酸混和加热, 生成的气体通过热的玻璃管, 有黑色的类似银镜的砷镜或铋镜生成。
 D. 试样与锌和硝酸混和加热, 生成的气体通过热的玻璃管, 有白色的类似银镜的砷镜或铋镜生成。

13. 关于砷化物与铋化物的检验, 下列说法正确的是:

- A. 砷镜和铋镜都溶解于 NaClO 。
 B. 砷镜溶解于 NaClO , 铋镜不溶解于 NaClO 。
 C. 砷镜不溶解于 NaClO , 铋镜溶解于 NaClO 。
 D. 砷镜和铋镜都不溶解于 NaClO 。

14. 下列说法正确的是:

- A. $0.01 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇水溶液和 $0.01 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇水溶液具有相同沸点。
 B. $0.01 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇水溶液和 $0.01 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇-苯溶液具有相同沸点。
 C. $0.01 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇水溶液和 $0.02 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇水溶液具有相同沸点。
 D. $0.01 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇水溶液的沸点低于 $0.02 \text{ Kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇水溶液的沸点。

15. 在一个密闭钟罩中有二杯水溶液, 甲杯中含 0.25g 蔗糖和 30g 水, 乙杯中含 0.25g 某非电解质和 40g 水, 在恒温下放置足够长时间达到动态平衡, 则:

- A. 甲杯液面降低, 乙杯液面升高;
 B. 甲杯液面升高, 乙杯液面降低;
 C. 甲杯、乙杯的液面均无变化;
 D. 甲杯、乙杯液面均升高;

16. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 溶液等体积混和, 溶液的 H^+ 浓度是:

- A. K_{a2} B. K_{a3} C. $\sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ D. $\sqrt{K_{a2}K_{a3}}$

17. 下列物质中, 具有顺磁性的是:

- A. ClO_2 B. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{2-}$ C. OF_2 D. $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$

18. 下列分子中, 键角次序大小顺序正确的是:

- A. $\text{NH}_3 > \text{BF}_3 > \text{XeF}_2 > \text{H}_2\text{O}$

B. $\text{XeF}_2 > \text{BF}_3 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$

C. $\text{BF}_3 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{XeF}_2$

D. $\text{BF}_3 > \text{NH}_3 > \text{XeF}_2 > \text{H}_2\text{O}$

19. 下列说法正确的是:

A. BN 和 C_2 不是等电子体, 但是 C_n 可以导电, $(\text{BN})_n$ 不能够导电;

B. BN 和 C_2 不是等电子体, 所以 C_n 可以导电, $(\text{BN})_n$ 不能够导电;

C. BN 和 C_2 是等电子体, 所以 C_n 和 $(\text{BN})_n$ 都可以导电;

D. BN 和 C_2 是等电子体, 所以 $(\text{BN})_n$ 和 C_n 类似, 都存在着石墨型和金刚石型的异构体。

20. 下面化合物的结构与白磷 (P_4) 的结构最接近的是:

A. 黑磷 B. CH_4 C. PH_3 D. NH_3 E. $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

(二) 填空题: 请标明 () 题次, 并把答案写在答卷纸上。 (共 20 分)

1. 在 P_4O_{10} 分子中, P—O 键型有二种类型, 第一种键型为 (1) 第二种键型包括 (2) 和 (3), 第一种键型的 P—O 键键长 (4) 第二种键型的 P—O 键键长。

2. 一纯的铂的化合物, 经测定相对分子质量为 301, Pt 的含量 64.80%, Cl 含量 23.60%, NH_3 含量 5.60%, H_2O 含量 6.00%, 该化合物的化学式为 (5), 可能的结构式为 (6), (7), (8)。 (相对原子质量: Pt: 195.10)

3. 向 Br^- 、 I^- 的混和溶液中逐渐滴加氯水, 颜色先变成 (9) 然后变成 (10), 最后变成 (11)。

4. 根据 VSEPR 理论, 对于 IBrCl_3^- , 中心价电子的对数为 (12), 几何构型为 (13), 孤对电子数为 (14), $\angle \text{ClICl}$ (15) $\angle \text{ClIBr}$ 。

5. 一个学生在做实验时, 发现 SnS 被 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液溶解, 认为可能的原因是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液搁置时间太长了, 发生了如下的反应: (16), (17), (18)。

如果想证明他的判断是正确的只要 (19), 反应方程式为 (20)。

(三) 完成下列反应的化学方程式或离子方程式: 请标明题次, 并把答案写在答卷纸上。(共 20 分)

1. $\text{ICl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
2. $\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
3. $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow$
4. $\text{NaOH} + \text{S}_{(\text{过})} (\text{加热}) \rightarrow$
5. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{AgBr} \rightarrow$
6. $\text{Pt} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
7. $\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{加热}) \rightarrow$
8. $2\text{KHSO}_4 (\text{加热}) \rightarrow$
9. $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$
10. $\text{Cu} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

(四) 问答题 (共 30 分)

1. 对于下面测定的 N 和 P 的氢化物与氟化物的键角的各种互相差异作出解释:
 NH_3 107° , NF_3 102° , PH_3 93° , PF_3 104° 。(10 分)
2. 写出 O_2 , O_2^- 和 O_2^+ 的分子轨道式, 计算其键级, 比较其稳定性、磁性和氧化性。(10 分)
3. 用杂化轨道理论分别写出 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 和 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 中心离子的杂化成键过程, 并分别根据杂化轨道理论和晶体场理论比较这两种配离子的稳定性。(10 分)

(五) 计算题 (20 分)

溴化银微溶于氨水中, 但酸化溶液时又析出沉淀。写出这两种情况的反应方程式, 计算两反应的平衡常数, 对上述现象作出解释。

(已知: $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.35 \times 10^{-13}$, $K_{\text{a}}[(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+] = 1.10 \times 10^7$,
 $K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.77 \times 10^{-5}$, $K_{\text{w}} = 1.00 \times 10^{-14}$)

二. 无机化学实验部分:

(共 40 分)

(一) 填空题

(每空位 1 分, 共 4 分)

1. 实验过程中, 如果不小心吸入了氯气、氯化氢等刺激性气体, 可立即吸入少量 (1) 的混合蒸气解毒。
2. 固液分离方法一般有倾析法、 (2) 、 (3) 等 3 种。倾析法的适用对象是 (4) 。

(二) 未知物判别题

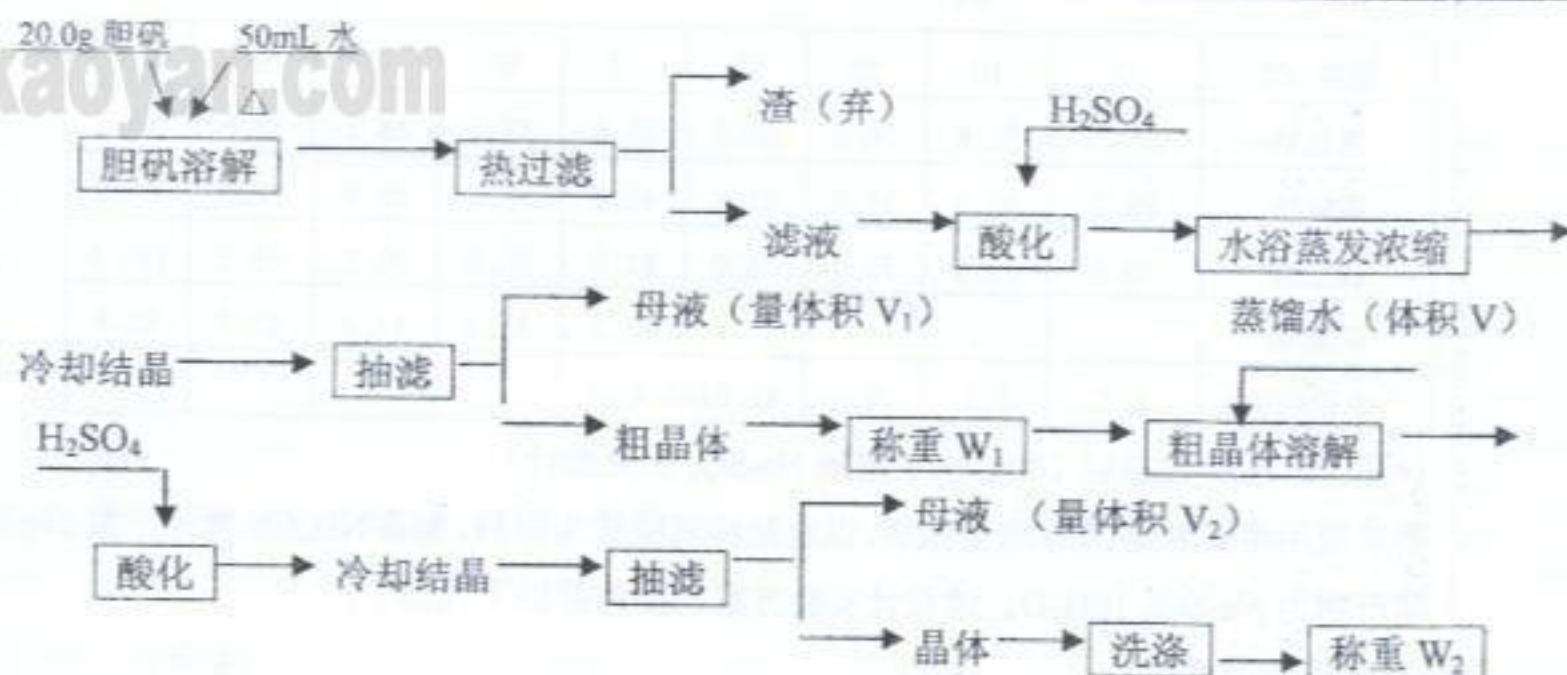
(5 分)

化合物 A 是一种无色液体。在其水溶液中加入 HNO_3 和 AgNO_3 时, 生成白色沉淀 B; B 能溶于氨水而得 C 的溶液; C 溶液中加入 HNO_3 时 B 即重新沉淀出来; 将 A 的溶液用 H_2S 饱和后得黄色沉淀 D, D 不溶于稀 HNO_3 , 但能溶于 Na_2S 溶液中得 E 的溶液; 用盐酸酸化 E 时, D 又重新沉淀出来。请写出化合物 A、B、C、D、E 的化学式。

(三) 实验问答题

(15 分)

以工业硫酸铜 (俗名胆矾) 为原料精制五水硫酸铜实验中, 胆矾含有不溶性杂质及 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Cl^- 等可溶性杂质。实验流程图如下:



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解度数据 (克/100 克水)

温度 / °C	0	10	20	30	40	100
溶解度	23.1	27.5	32.0	37.8	44.6	114

请回答下列问题：

- (1) 各种杂质是如何除去的？ (3分)
- (2) 结晶和重结晶分离提纯物质的依据是什么？在操作上有何不同？ (3分)
- (3) 本实验重结晶时一般按每克粗晶体加水(1~1.2) mL，为什么？ (1分)
- (4) 浓缩和重结晶过程为什么要加入 H_2SO_4 ？ (1分)
- (5) 最后在洗涤晶体时，应选择什么溶剂？为什么？在洗涤时，经常会发现母液变浊，是什么原因？ (2分)
- (6) 某同学的实验结果如下表，请通过近似计算评价其实验操作与结果（假设实验时室温为 25°C ，并且该同学在充分冷却结晶后才过滤分离的）。重结晶时如何在保证产品质量前提下尽可能提高其产量？ (5分)

粗产品质量 W_1	母液体积 V_1	蒸馏水体积 V	重结晶产品质量 W_2	母液体积 V_2	产率
16.0 g	18.0 mL	24.0 mL	8.5 g	20.5 mL	53%

(四) 设计实验题

(16分)

已知溶解度数据 (克/100 克水)：

温度 / $^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	60	80	90	100
氯化钠	35.7	35.8	36.0	36.2	36.5	37.3	38.1	38.6	39.2
氯化铵	29.7	33.3	37.2	41.4	45.8	55.2	65.6	71.3	77.3
硫酸铵	70.6	73.0	75.4	78.0	81.0	88.0	95.3	99.2	103.3
硫酸钠					48.2	45.2	43.3	42.7	42.3
十水硫酸钠*	4.7	9.1	20.4	41.0 (32.4°C)					

(*注：溶解度数据以 100g 水中溶解 Na_2SO_4 的克数计)

要求应用溶解和结晶等理论知识，以食盐和硫酸铵为原料，制备 NH_4Cl (理论产量 21g)、副产物为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。请设计实验方案，要包括以下几部分：

- (1) 实验原理。 (4分)
- (2) 所需试剂及其用量、溶解原料的水量。 (4分)
- (3) 实验步骤 (要求注明具体条件、选用器皿的规格等)。 (6分)
- (4) 产品质量的简单鉴定方法。 (2分)